

0232940.0102/01836/JKENT

File 351:Derwent WPI 1963-2005/UD,UM &UP=200508

(c) 2005 Thomson Derwent

DE 1925555

Fluoroalkyldi-and polyamines and their amido and - quaternary derivs

Patent Assignee: BLOCHL W (BLO -I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 1925555	A				197105	B
------------	---	--	--	--	--------	---

Priority Applications (No Type Date): DE 1925555 A 19690520

Abstract (Basic): DE 1925555 A

Fluoroalkyldi-and polyamines, their amido and quaternary derivatives

The title cpds. have the formulae: (where Rf = a str. or branched gp.

of the formula: C_nF_{2n+1} , with $n = 4-20$, esp. 5-14 and more esp. 6-10.

Opt. an w-Atom is replaced by gps. with the formulae: -

di or trifunctional gps. of the formulae: -CF=CH-, -CH=CH-,

CH₂-CR₅=CR₆-CH=C-CH₂-NR₁-R₄-NR₂R₃, -CH-CH₂-NR₁-R₄-NR₂R₃ The gps. R₅

and R₆ = H or CH₃ with at least one of the gps. = H; Y₁ = -C=CH-, -

CH=C. Y and Y₁ are esp. in the hydrogenated form viz., -CH₂-CH₂-

CH₂-CH-CH₂NR₁-R₄-NR₂R₃, -CH-CH₂, -CH₂-CH-and CH₂-CHR₅-CHR₆, esp.

-CH₂-CH₂-, more esp. -CH₂-. R₄ = a difunctional Ci-C₁₀ cyclic, branched

or str. chain alip. gp., esp. an alpha, w difunctional gp. of the

formula -(CH₂)_m- with $m=2-10$, esp. 2,3,4,6,10 more esp. 2,3 and 6. R₁,

R₂, R₃ = H or Rf -Y-CH₂-, -(CH₂-CHR₇O)q-Z, CH₂-CHR₇-CH₂NHZ, -CH₂-CHR₇-

CONR₈R₉, -CpH₂pH, -CH₂-CHR₇CN, -CH₂-CHR₇-COOR₇, esp. -R₄-NR₂R₃. R₁ and

R₂ = -CO-R₁₀, -SO₂-R₁₀, -SO₂-R₁₀ or $p = 1-4$, $q = 1-50$, Z = H or

-CONR₈R₉, R₇ = H or CH₃; R₈, R₉ = H; -CH₂OH, -CH₂-O-CpH₂pH, -CH₂-O-CH₃;

R₁₀ = -NR₈R₉. Used as surface active agent, as an oleophobic agent for

textiles and paper, as a emulsifier etc.

Title Terms: AMIDO; DERIVATIVE

Derwent Class: D25; E13; E16; F06

International Patent Class (Additional): C07B-000/00; C07C-000/00;

C07D-000/00; D06M-000/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D11-A02; D11-A03; E07-D13; E10-A12C; E10-A13B;

E10-A15; E10-B01B; F03-C02

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H6 C316 F580 F599 F699 G050 G599 K431 K432 K499 K350 K399 L460 L499

L431 L432 L140 L199 H121 H161 H181 H122 H123 H162 H163 H182 H183

THIS PAGE BLANK (USP 10,
2

J171 J172 J173 J371 J372 J373 J361 J362 H401 H481 H482 H483 H484
J271 J272 J273 H581 H582 H583 H584 H589 H601 H608 H609 H685 M620
H721 H711 H722 H723 M232 M233 M331 M333 Q131 Q273 M510 Q321 Q322
Q324 M520 M521 M522 M530 M540 M541 M542 Q608 Q609 M710 Q602 Q616
M413 M415 M416 M901

?

THIS PAGE BLANK (02)

THIS PAGE BLANK (Us. .

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 b

C 07 c

C 07 d

D 06 m

52

Deutsche Kl.:

12 o, 27

12 o, 19/03; 12 o, 17/03; 12 o, 16;

12 o, 23/03; 12 p, 10/05; 8 k, 3

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1925 555

Aktenzeichen: P 19 25 555.1

Anmeldetag: 20. Mai 1969

Offenlegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

54

Datum: —

55

Land: —

56

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Fluoralkyldi- und -polyamine, ihre Amido- und Quartärderivate
und Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung

61

Zusatz zu:

1 768 939

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Blöchl, Walter, 7500 Karlsruhe

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt:

Erfinder ist der Anmelder

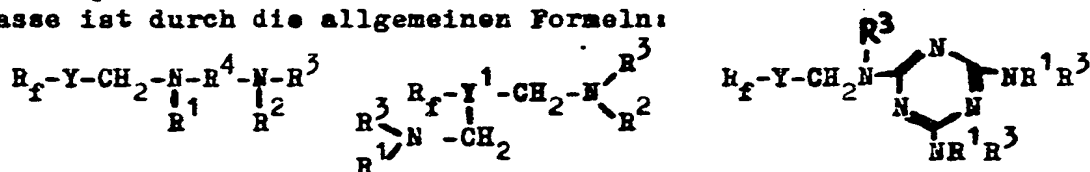
Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 925 555

Fluoralkyldi- und -polyamine, ihre Amido- und Quatärderivate
und Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Stoffklasse von Perfluorverbindungen, die aufgrund ihrer Eigenschaften, sowohl zur waschfesten, oleophoben Imprägnierung von Textilien und Papier, als auch als grenzflächenaktive Stoffe geeignet sind. Auch zum Schäumen von Kunststoffen, zur Verbesserung von Polierwachsen, als Emulgatoren und Netzmittel sind diese Verbindungen als Tenside sehr brauchbar. Sie stellt eine Erweiterung und Modifizierung des Erfindungsgedankens der älteren Anmeldung P 1 760 939.3 in bezug auf den Abstand der Perfluoralkylgruppe von Stickstoff dar. Die erfindungsgemäße Stoffklasse enthält die für ihre Wirkung notwendige Perfluoralkylgruppe über ein in bezug auf Oleophilie und Einfluß auf den Aminstickstoff ausgewogene Zwischengruppe auf eine Weise gebunden, die eine chemische Spaltung dieser Verknüpfung weitgehend verhindert. Weiters enthält die Stoffklasse erfindungsgemäß noch mindestens einen zusätzlichen Aminostickstoff in einer stark polaren Gruppe gebunden, so daß damit die Lösungseigenschaften in gewünschter Weise verbessert sind. Die erfindungsgemäßen Derivate dieser Stoffgruppe sind weitgehend in wässrigen und polaren Lösungsmitteln löslich und erlauben gleichzeitig eine polyfunktionelle Vernetzung und chemische Verankerung auf der Substratoberfläche, wie Textilien- und Papierfasern, so daß damit die Waschfestigkeit der damit erzeugten oleophoben Wirkung ein Maximum erreicht. Gegenüber monofunktionellen Aminen

und ihren Derivaten besteht in den Eigenschaften der Tensidwirkung in bezug auf Löslichkeit, Verteilungsgrad und Emulgatorwirkung, und bei der Imprägnierwirkung in bezug auf Sparsamkeit im Verbrauch und Waschfestigkeit, wie auch Verträglichkeit mit anderen Systemen, ein beträchtlicher Fortschritt. Dazu kommt, daß Verbindungen mit dem erfindungsgemäßen Aufbau synthetisch leichter durch die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren zugänglich sind, als viele Monamine. Die erfindungsgemäße Stoffklasse ist durch die allgemeinen Formeln:

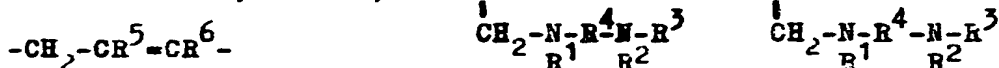


definiert, worin

R_f ein geradkettiger oder verzweigter Perfluoralkylrest der Formel $-C_nF_{2n+1}$ mit $n = 4$ bis 20, vorteilhaft 5, bis 14, vorzugsweise 6 bis 10 ist, an dem gegebenenfalls ein ω -ständiges Fluoratom durch Reste der Formeln: $-Y-CH_2-\underset{\substack{| \\ R^1}}{N}-R^4-\underset{\substack{| \\ R^2}}{N}-R^3$ oder $-Y-\underset{\substack{| \\ R^1}}{CH_2}-\underset{\substack{| \\ R^2}}{N}-R^3$ ersetzt sein kann, mit

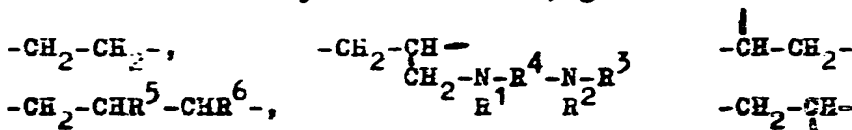
Y, Y^1 = kleine di- oder trifunktionelle aliphatische Reste der

Formeln: $-CF-CH-$, $-CH-CH-$, $-CH-C-$



mit $R^5, R^6 = H$ oder $-CH_3$, mindestens jedoch ein H, $Y^1: -C-CH-, -CH-C-$,

die vorteilhaft in hyrierter Form, gemäß den Formeln



vorzugsweise $-CH_2-CH_2-$, insbesondere aber $-CH_2-$ sind,

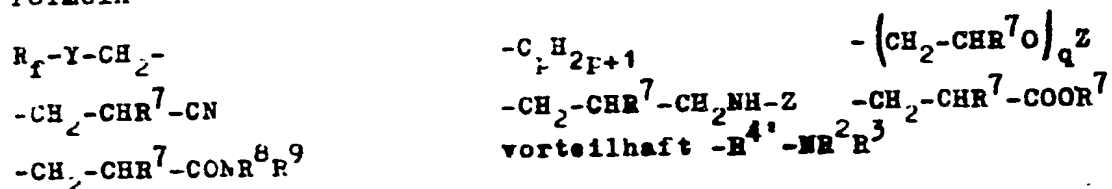
R^4 = ein difunktionaler aliphatischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen,

der geradkettig, verzweigt, oder cyclisch sein kann, vorteilhaft

aber ein α, ω -difunktionaler Rest der Formel $-(CH_2)_n-$ mit

$m = 2$ bis 10, vorzugsweise 2, 3, 4, 6, 10, insbesondere 2, 3, und 6 ist,

und worin die einzelnen Substituenten R^1 , R^2 , R^3 einheitlich oder uneinheitlich, insbesondere Wasserstoff, oder Reste gemäß den Formeln



und worin vorzugsweise die Reste R^1 und R^2 mono- oder difunktionelle Amidogruppen der Formeln $-CO-R^{10}$, $-SO_2-R^{10}$, $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} - R^{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ | \\ \text{NR}^8R^9 \end{array}$

sind und gleichzeitig R^3 auch gemäß R^8 definiert sein kann,

wobei $p = 1$ bis 4, $q = 1$ bis 50

$Z = H$ oder $-CONR^8R^9$, $R^{4'}$ - definiert gemäß R^4

$R^7 = H$ oder $-CH_3$

R^8 , $R^9 = H$, $-CH_2-OH$, $-CH_2-O-C_{2p+1}H_{2p+1}$ insbesondere $-CH_2-O-CH_3$

$R^{10} = \text{ein mono- oder difunktioneller aliphatischer Rest, insbesondere aber eine Gruppe } -NR^8R^9$.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Eigenschaften werden besonders gut durch weiteren Einbau von Amin- oder Amidogruppen in die polare Gruppe erzielt, gemäß dem eine oder mehrere der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 aus einer Gruppe der Formel $-R^{4'}-NR^2R^3$ bestehen und dadurch Tri- und Polyamine mit hohen Molgewichten bis zu 50 000 entstehen. Eine weitere, sehr vorteilhafte Steigerung der Eigenschaften wird dadurch erzielt, daß R^{10} ein Rest der Formel $\begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -N - R^4 - N - R^3 \\ | \quad | \\ CH_2 - Y - R_f \quad R^3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N - R^4 - N - CH_2 - Y - R_f \\ | \quad | \\ R^3 \quad R^1 \end{array}$

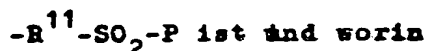
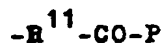
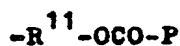
ist.

Diese Polykondensate mit einem Kondensationsgrad von 1 bis vorzugeweise aber solche mit 1 bis 50, sind überaus sparsam bei ihrer Imprägnierwirkung, so daß mit Mengen von 0,1 bis 0,25 %, bezogen auf Textilgewicht, bereits Ölabweisungen von 5 bis 6 Punkten erzielt werden konnten. Die Bewertung wurde dabei nach der A.A. T. C. C. Testmethode 119 - 1966 T bestimmt.

Auch zur Verwendung als Zusatz von Polierwachsen um ein Aus-schwitzen einzelner Komponenten zu verhindern, sind Amidoverbindungen von besonderem Interesse in denen R^{10} ein Rest der Formeln: $-C_tH_{2t+1}$ mit $t = 1$ bis 17

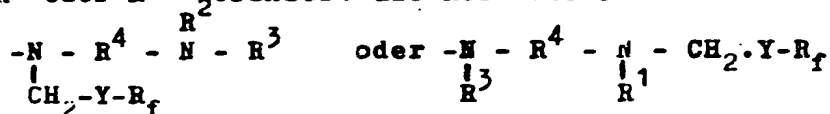
$-(CH_2)_sOZ$ mit $s = 1$ bis 3, vorzugeweise 2 oder 3.

Als Schäumhilfsmittel sind Amidverbindungen besonders brauchbar, in denen R^{10} ein Rest der Formel



$R^{11} = -(CH_2)_2$ bis 6 oder $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ bis 10, vorzugsweise 1

$P = -NR^8R^9$ oder R^{10} definiert als Rest der Formeln

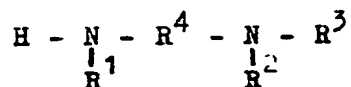


Schneidölemulsionen, die die Schnitthaltigkeit besonders gut verlängern, werden durch Einsatz von erfindungsgemäßen Amidverbindungen erhalten, die vorteilhaft als R^1 und R^2 Substituenten der Formel $-C_2H_4CONH-CH_2COONa$, $-C_2H_4SO_2NH-CH_2COONa$, $-C_2H_4CONH-CH_2-SO_3Na$, $-C_2H_4CONH-C_2H_4-SO_3Na$ tragen.

Die Herstellung der Amine erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß man die Fluoralkylhalogenide der Formel R_f-Y-CH_2X

009885/2285

worin X = Chlor, Brom, oder Jod, vorzugsweise Chlor, insbesondere Jod ist, und worin ein -Fluoratom durch die Gruppe -Y - CH₂X ersetzt sein kann, mit Aminen der allgemeinen Formel



worin R¹, R², R³ entweder H oder -R⁴-NR²R³ sein kann und worin Y, R_f, R⁴, wie oben definiert sind, vorzugsweise in homogener Lösung miteinander umgesetzt und bei der Reaktion für einen großen molaren Überschuss des Amins sorgt und die erhaltenen Amine oder ihre Salze gegebenenfalls anschließend mit H-H-reaktiven Verbindungen, wie Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten mit Äthylen- oder Propylenoxyd, Propansulton, Propiolakton, oder Cyansäure, Amido-, oder Chlormono- oder -diderivaten der Kohlensäure oder höherer Dicarbonsäuren umgesetzt.

Erfindungsgemäß werden HF-Abspaltungen und Ausbildung von -CF=CH-Bindungen stark zurückgedrängt, wenn man insbesondere bei Einsatz des Halogenids der Formel R_f-C₂H₄J in Lösungsmitteln arbeitet, die zumindest äquivalente Mengen, vorzugsweise aber zu 50 bis 100 % von Chlor- oder Cyangruppen substituierte Methane, Äthane, oder Äthylene enthalten, insbesondere Chloroform oder Acetonitril einsetzt. Es lassen sich aber auch Aromaten, insbesondere Benzol oder chlor- oder methylsubstituierte Benzole, oder Tetralin als Lösungsmittel verwenden. Generell lassen sich auftretende Löslichkeitsschwierigkeiten durch Zusatz von CCl₃F oder Benzol überwinden.

Arbeitet man in Äthern, wie Tetrahydrofuran oder Diisopropyläther, oder Alkoholen, so werden sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. In der Regel ist die Reaktion bei Raumtemperatur

und selbst bei -20°C in 12 Stunden beendet. Bei 60°C kann mit Zeiten von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde gerechnet werden. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Amidderivatklasse ist die erfindungsgemäße radikalische Addition des Perfluoralkanjodids an die entsprechenden Amide, Harnstoffe, oder Carbamate, welche eine äthylenische C-C-Doppelbindung an mindestens einem Substituenten tragen. Im Gegensatz zu den freien Aminen addiert hier das Jodfluoralkan rasch und ohne Nebenreaktionen unter Sauerstoffausschluß, wenn man mit AIBN bei 60°C startet. Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Jodperfluoralkane der allgemeinen Formel $\text{R}_f\text{-J}$, in denen ein C -Fluoratom durch ein Jod ersetzt sein kann, in Lösung, in vorzugsweise äquivalenten Mengen eines alkenylsubstituierten Amidderivates eines Amins der Formel $\text{R}^1\text{-N}^2\text{-R}^4\text{-NR}^2\text{R}^3$, worin mindestens R^1 , aber auch gegebenenfalls R^3 Substituenten der Formel $\text{CH}_2\text{-CH-}$, $\text{CH}_2\text{-CH}^5\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-CH}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{-} \\ \text{CH}_2\text{-A} \end{matrix}$ $\text{A-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-}$ mit $\text{A} = \text{R}^3\text{-N}^2\text{-R}^4\text{-N}^1\text{-}$ sind, dessen Stickstoffatome in Amid-, oder Harnstoff-form vorliegen, unter radikalbildenden Bedingungen, vorzugsweise mit Azoisobuttersäuredinitril bei 60 bis 80°C umsetzt und das gebildete Addukt reduzierend oder HJ-abspaltend dejodiert.

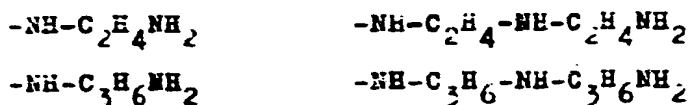
Zur reduzierenden Dejodierung arbeitet man entweder katalytisch mit Wasserstoff, vorteilhaft in Gegenwart eines HJ-Acceptors, mittels Platinmetall oder Raney-Katalysatoren. Einfacher ist jedoch die Reduktion durch Zinkspäne in alkoholischen oder wässrigen Lösungen, wobei durch Extraktion mit CCl_4 das Jodid von Endprodukt getrennt werden kann. Auch Natriumamalgam ist hierfür sehr brauchbar.

008885/2285

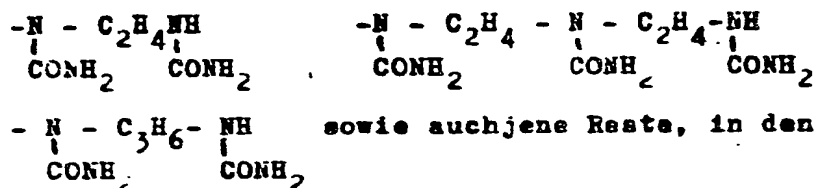
BAD ORIGINAL

Mittels dieser beschriebenen erfindungsgemäßen Amidverbindungen lassen sich Textilien aller Art, sowie Papiere durch Zusatz zur Maische, dadurch ölabweisend imprägnieren, daß man die Substrate mit Emulsionen oder Lösungen der Amidoderivate, wie oben definiert, vorzugsweise im Gemisch mit bekannten Knitterfestimprägnierungen und deren Katalysator getränkt trocknet, und darauf bis zu 20 Minuten bei Temperaturen von 100 bis 180°C härtet.

Zur Verbesserung der NaBreinigungseigenschaften werden mit Vorteil größere hydrophyle Substituenten, wie Polyätherreste in den polaren Rest eingeführt. Man erzielt mit den erfindungsgemäßen Imprägnierung= n Waschfestigkeiten, die nach 5 Wäschen in einer Haushaltewaschmaschine bei 60°C und jeweils 10 Min. Waschdauer mit einem Feinwaschmittel, die gleiche, oder nur 1 Punkt geringere Ölabweisung, als das Ausgangsprodukt besaß. Es werden mit 0,2 % C₈F₁₇- bezogen auf Warengewicht, Ölabweisungen von 5 Punkten nach AATCC-Norm erzielt. Vom Standpunkt des Effekts und der Wirtschaftlichkeit mit als R_f der Rest -C₈F₁₇ am vorteilhaftesten und als polarer Rest die Aminreste

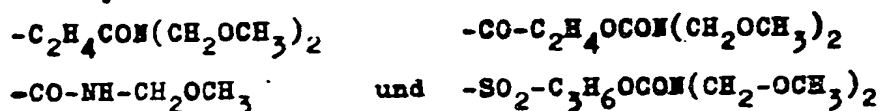


und die Amidoreste



-CONH₂ durch die Gruppen -C₂H₄CONH₂, -CO-C₂H₄OCNH₂ und -SO₂-C₃H₆OCNH₂ ersetzt sind.

Auch die Vorkondensate, die beim Erhitzen dieser Verbindungen auf 150°C durch NH_3 -Abspaltung entstehen, haben besonders vorteilhafte Eigenschaften. Als Imprägnierung sind jene Amidoderivate am wertvollsten, deren NH -Bindungen in an sich bekannter Weise methyliert und mit Methanol veräthert sind, also anstelle von Amido-H die Gruppen $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ tragen, wobei der harnstoffartig gebundene Stickstoff nur eine, die Carbat und Carbonamidgruppen zwei solche Gruppen tragen. Das sind die Strukturen:



Eine Möglichkeit freie Amin- oder Alkoholgruppen zu Harnstoffen oder Carbaten umzusetzen besteht in der Reaktion mit freier Cyansäure im "statu nascenti" und mit Harnstoff-oder Carbat-schmelzen, oder -lösungen. Die so erhaltenen Produkte werden direkt mit überschüssigem Formaldehyd bei pH 8 bis 10, insbesondere pH = 9,5 umgesetzt, und anschließend in Methanollösung bei pH = 2 bis 3 veräthert. Die Produkte sind größtenteils wasserlöslich und im neutralen Zustand stabil.

Grundsätzlich sind alle erfindungsgemäßen Verbindungen nach den allgemeinen Anweisungen dieser Beschreibung ohne Schwierigkeiten herstellbar, wobei bei den einzelnen Reaktionsschritten auf allgemein bekannte Regeln zurückgegriffen werden kann, soweit nicht näher darauf eingegangen ist. Die Beispiele haben daher nur erläuternden, aber keinen einschränkenden Charakter.

009885/2285

BAD ORIGINAL

Beispiel 1

10 g $C_8F_{17}-C_2H_4J$ wurden in 10 g Chloroform gelöst zu einer Lösung von 10 g Äthylendiamin in 50 g Chloroform gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurde mit 3 %iger wässriger Natronlauge ausgeschüttelt und die Chloroformlösung eingedampft. Als Rückstand fanden sich 8,5 g $C_8F_{17}-C_2H_4NH-C_2H_4NH_2$ mit einem geringeren Anteil an $C_7F_{15}-CF-CH-CH_2NH-C_2H_4NH_2$. Beide Amine sind gleichartig weiterzuverwerten. Die Ausbeute betrug 92 %. Wird dieses Amin (1 g) mit 0,3 g Harnstoff 2 Minuten bei $135^\circ C$ unter Rühren erhitzt, erhält man ein wasserlösliches Produkt, das hauptsächlich aus $C_8F_{17}-C_2H_4\overset{\text{CONH}_2}{\underset{\text{CONH}_2}{N}}-C_2H_4\overset{\text{CONH}_2}{\underset{\text{CONH}_2}{N}}$ besteht.

Das Produkt ist ein nichtionogenes Fluorkohlenstofftensid von großer Wirksamkeit. Mischt man dieses zu Polyurethanschäumen, so kann man einen sehr gleichmäßigen, feinpörigen Schaum herstellen.

Beispiel 2

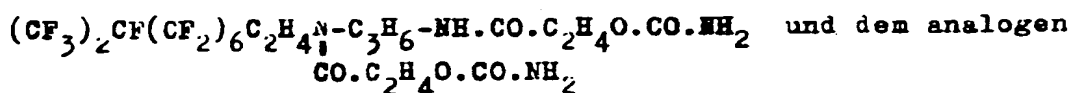
Wie in Beispiel 1, wurden 10 g $(CF_3)_2CF(CF_2)_6-CH_2-CH_2J$ mit 10 g 1,3-Diaminopropan umgesetzt. Anstelle von Chloroform wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet.

8,2 g $(CF_3)_2CF(CF_2)_6-C_2H_4-NH-C_3H_6NH_2$ im Gemisch mit einer kleineren Menge $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CF-CH-CH_2NH-C_3H_6NH_2$ wurden mit etwa 88 % Ausbeute erhalten. In 20 g Dioxan wurden 5 g dieses Amins mit 1,6 g β -Propionlaktone versetzt und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen wurden 6,5 g Rückstand bestehend aus $(CF_3)_2CF(CF_2)_6-C_2H_4\overset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{\underset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{N}}-C_3H_6\overset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{\underset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{N}}$

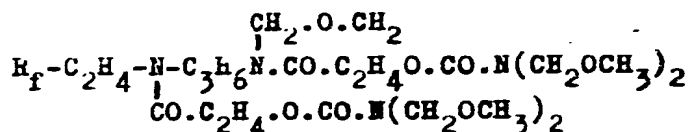
und $(CF_3)_2CF(CF_2)_5CF-CH-CH_2\overset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{\underset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{N}}-C_3H_6\overset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{\underset{\text{CO}\cdot C_2H_4OH}{N}}$ erhalten.

009385/2285

Das Produkt erniedrigt selbst bei sehr kleinen Konzentrationen die Grenzflächenspannung von Wasser auf 14 bis 16 dyn/cm. Es war auch in organischen Lösungen sehr stark grenzflächenaktiv und eignete sich als ~~A~~Schaumhilfsmittel für Kunststoffe. Eine Umsetzung mit Phosgen in Dioxan und anschließendes Einleiten von NH_3 führte zu den Carbamaten



$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_5\cdot\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Produkt. Dieses Produkt konnte in Wasser in herkömmlicher Weise mit überschüssigem Formaldehyd bei $\text{pH} = 9,5$ an allen NH -Bindungen methyloliert werden und anschließend mit Methanol sauer verestert werden. Dieses Produkt mit der hauptsächlichen Gruppierung



konnte im wässrigen Bad mit einem Gehalt von 0,25 % $\text{C}_9\text{F}_{19}-\text{N}_3-$ zusammen mit einem Zusatz von 0,3 % Chlorid durch Tauchen und Abquetschen auf Textilstücke aufgebracht werden. Nach dem Trocknen bei 80°C wurde 4 Minuten bei 150°C gehärtet und ausgewaschen. Auf einem Baumwollpopeline von 167 g/m^2 konnten damit Ölabweisungswerte von 6 Punkten nach der AATCC Methode erzielt werden, die nach 5 Normwäschen nur auf 5 Punkte abfiel. Gleiches Verhalten zeigten verschiedene Synthesefaser-mischgewebe.

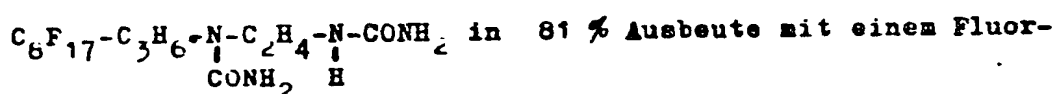
Beispiel 3

10 g $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{J}$ wurden in 30 g Propanol-1 gelöst zusammen mit 3,5 g $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}-\text{CONH}_2$ bei 60 bis 60°C unter Zusatz

008885/2285

BAD ORIGINAL

von kleinen Mengen von je 0,1 g Azoisobutyronitril umgesetzt. Die Addition setzt rasch ein und ist unter Sauerstoffausschluß innerhalb einer Stunde zu Ende. Nach Zusatz von etwas Wasser und Zinkspänen wurde 5 Stunden geschüttelt. Nach Zusatz von 100 g Wasser und 50 g CCl_3F und 50 g Tetrahydrofuran wurde ausgeschüttelt. Die schwere organische Phase wurde abgetrennt und eingedampft. Als Rückstand verbleiben 11 g festes



gehalt von 54 % (53,7 % der Theorie) und Stickstoffgehalt von 9,5 % (9,2 % Theorie). Das Produkt ist wasserlöslich und wirkt als sehr aktives Schäummittel in Wasser und organischen Systemen. Zu 5 g dieses Harnstoffs in 20 g Methanol gelöst wurden 3 g 30 %ige wässrige Formaldehydlösung gegeben und 1/2 Stunde bei 40°C gerührt. Durch Zusatz von NaOH wurde ein pH von 5,0 eingestellt. Das erhaltene Produkt konnte als verdünnte wässrige Lösung mit 0,25 % C_8F_{17} -Gehalt auf ein Baumgolltestgewebe durch Tranken aufgebracht und nach dem Trocknen 5 Minuten bei 140°C gehärtet werden. Die Ölabweisung der Probe war 5 Punkte nach AATCC (Dodecan netzt nicht). Auch nach 5 Normwäschen bei 60°C 10 Minuten mit Feinwaschmittel, besaß das Teststück noch 4 Punkte (Tetradecan netzt nicht).

Beispiel 4

3 g des Amins aus Beispiel 1 wurden in 10 g Dioxan gelöst mit 1,5 g 1,3-Propansulton versetzt und 15 Minuten auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das quantitativ erhaltene Produkt der

009885/2285

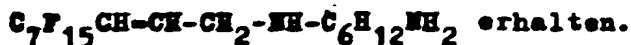
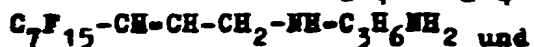
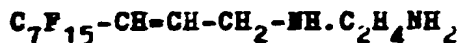
BAD ORIGINAL

Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ wog 4,4 g und hatte
 $\text{SO}_2-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$

starke Oberflächenaktivität. Als dünne Schicht als Ziehschmiermittel aufgetragen, bewährte sich diese Verbindung beim Tiefziehen und beim Drahtziehen. Zum methylierten Carbamat, wie in Beispiel 2 umgesetzt, konnte sie, wie dort als oleophobierendes Textilhilfsmittel mit den gleichen Punktzahlen eingesetzt werden.

Beispiel 2

5 g $(\text{CF}_3)_2\cdot\text{CF}\cdot\text{C}_4\text{F}_8\text{-J}$ wurden mit 1 g Allylchlorid unter Zusatz von 0,1 g Azoisobutyronitril (AIBN) bei 60 bis 80°C unter Sauerstoffausschluß zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Addukt wurde in Propanol-1 mittels stöchiometrischer Mengen Natrium-methylat ^{dehydr}dehydriert. Das erhaltene Alkenylchlorid $\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ wurde in Chloroform mit jeweils 10-fachen stöchiometrischen Überschuß an Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, Diäthylentriamin, 1,6-Diaminohexan 30 Stunden lang bei Raumtemperatur umgesetzt. Es wurden in 80 bis 90 % Ausbeute die Amine



In Chloroform konnten diese Amine mit allen Acryl- und Methacrylsäurederivaten so umgesetzt werden, daß je nach stöchiometrischem Aminanteil ein Teil oder alle NH-Bindungen durch Anlagerung substituiert wurden. So konnten alle Amine, an die Acrylamid angelagert wurde und die dadurch die Gruppen $\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{CONH}_2$

009885/2285

- 13 -

BAD ORIGINAL

trugen, mit Formaldehyd bei pH = 9,5 zu reaktiven methylool-tragenden Imprägniermitteln für Textilien und Papier umgewandelt werden.

Diese Amine, die diese Gruppierung $\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CON}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ enthielten, konnten handelsüblichen Imprägnierbädern für Knitterfestimprägnierung von Textilien zugesetzt werden. Die auf diese Weise knitterfest imprägnierten Textilien hatten völlig waschfeste Ölabweisungswerte von 5 bis 6 Punkten. Die Umsetzungsprodukte mit Acrylsäure in Isopropanol führten zu amphoteren Tensiden mit hohem Gebrauchswert.

Beispiel 6

3 g $\text{C}_{20}\text{F}_{41}\text{C}_2\text{H}_4\text{J}$ wurden in 30 g CFCl_3 mit 1,5 g $\text{NH}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{NH}_2$ 12 Stunden gerührt. Nach dem Ausschütteln mit 3 %iger NaOH wurde die schwere Phase getrennt und eingedampft. 2,7 g eines festen Gemisches aus

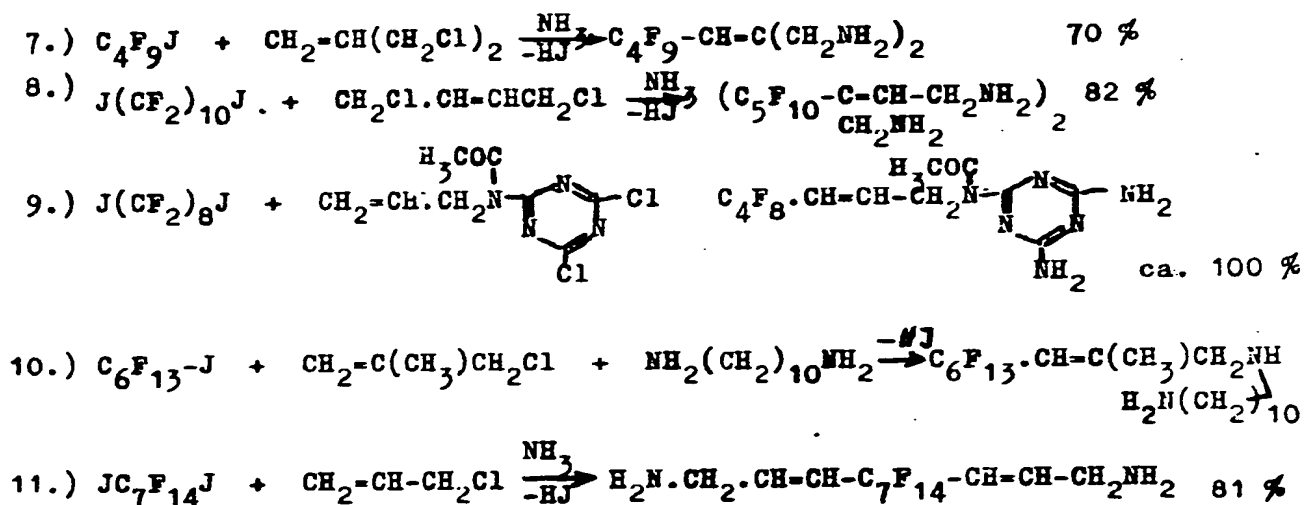
$\text{C}_{20}\text{F}_{41}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2$ und $\text{C}_{19}\text{F}_{39}\text{CF}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2$ wurden in 93 %iger Ausbeute gewonnen. 1 g davon wurde in 10 g Tetrahydrofuran unter Druck mit Äthylenoxyd versetzt und darauf 0,03 g Natriummethylat in THF aufgedrückt. Bei 80 bis 120°C konnte nach 10 Stunden 2 g äthoxyliertes Produkt als Wachs erhalten werden, das als Zusatz zu Glanzwachsen deren Gebrauchswert durch Verbesserung der Fleckbeständigkeit erhöhte.

Ein ähnliches Wachs wurde durch gleichen Umsatz mit Propylenoxyd erhalten, das ähnliche Eigenschaften aufwies.

Zugesetzt zu organischen Systemen wurde damit die Oberflächenspannung auf unter 15 dyn/cm gedrückt. Eine Verwendung zum gleichmäßigen Schäumen von Polyolefinen war möglich.

Beispiel 7 bis 11

Wie in Beispiel 5 wurden Perfluorjodalkane mit AIBN an Chloralkene addiert und anschließend alkalisch dehydrojodiert. Nach Umsetzung mit Aminen oder NH_3 in organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, CFCl_3 , Benzol, Tetralin, Xylol, oder Isopropanol wurden nahestehende Polyamine erhalten.



Alle diese Amine konnten mittels Cyansäure in statu nascendi oder Nitroharnstoff in die Harnstoffderivate überführt und mittels Formalin und Methanol methyliert und veräthert werden. Das Amin aus Beispiel 9 konnte auch direkt mit Formalin und Alkoholen umgesetzt werden. Alle diese Produkte waren als Imprägniermittel geeignet.

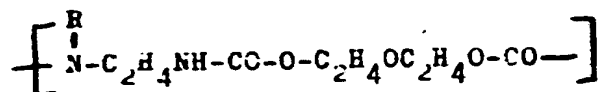
Beispiel 12

5 g $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{C}_2\text{H}_4\text{J}$ wurden mit 5 g 1,3-Diaminopropan in 30 g Chloroform gelöst und 12 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren umgesetzt. Das Gemisch wurde mit 20 g 2,5 %iger Natronlauge angeschüttelt und die schwere Phase abgeschieden.

009885/2285

BAD ORIGINAL

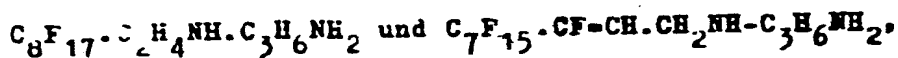
In diese Lösung wurden 2,1 g $\text{Cl-CO-O-C}_2\text{H}_4\text{O-C}_2\text{H}_4\text{OCOCl}$ mit Chloroform verdünnt zugetropft. Dabei wurde mittels zugesetzten Pyridin alles HCl abgefangen. Das erhaltene Produkt war ein Polyurethan mit niedrigem Molekulargewicht, aus den Einheiten



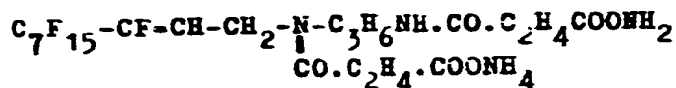
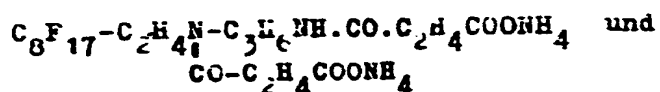
bestehend, das mittels Formaldehyd/Methanol an den NH -Bindungen durch $\text{N-CH}_2\text{OCH}_3$ in an sich bekannter Weise substituiert wurde. Dieses in Perfluoräther und CFCl_3 lösliche Produkt läßt sich als Aerosol auf Textilien aufsprühen und durch Bügeln härten. Die Abblaseleistungswerte betrugen dabei auf allen Textilien 6 Punkte.

Beispiel 13

Wie in Beispiel 1, wurden 10 g $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{J}$ mit 10 g 1,3-Diaminopropan umgesetzt. Die erhaltenen Amine der Formel



die nahezu quantitativ erhalten wurden, wurden mit 3,5 g Bernsteinsäureanhydrid in Dioxan bei 80°C umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden 12 g eines nach Neutralisation mit wässrigem Na_2CO_3 äußerst wirksamen Tensids der Formeln



das bei Konzentration unter 0,1 % die Oberflächenspannung von Wasser auf 15 Dyn/cm senkt.

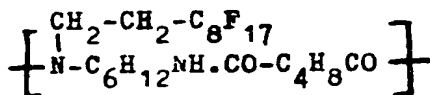
Beispiel 14

Wie in Beispiel 13, wurde anstelle von 1,3-Diaminopropan

1,6-Diaminohexan eingesetzt. Die Amine, auf analoge Weise erhalten, wurden mit $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \\ | \quad | \\ \text{SO}_2 \quad \text{O} \end{array}$ umgesetzt. Nach Neutralisation mit Natronlauge wurden sehr wirksame Tenside erhalten, die sowohl die Gruppierung $\text{N-CO-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, wie auch $\text{N-SO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{COONa}$ in Gemisch enthielten.

Beispiel 15

Das gemäß Beispiel 14 erhaltene Amin wurde in Tetrahydrofuran-Pyridin mit Adipinsäuredichlorid in THF verdünnt umgesetzt. Es wurde ein feines Polyamidpulver gewonnen, das aus Einheiten der Formel



bestand und ein geringes Molekulargewicht besaß.

Das Produkt war einer Methylierung und Verätherung mit Formaldehyd und Methanol zugänglich, worauf es in CFCl_3 löslich war und als Imprägniermittel aus Aerosoldosen auf Textilien gesprüht werden konnte. Die damit erreichten Ölabweisungswerte betrugen 6 Punkte.

Beispiel 16

10 g $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{J}$ wurden in 50 g Methanol mit 15 g Äthylendiamin-carbonat 24 Stunden gerührt. Darauf wurde mit 100 g 15 %iger Natronlauge versetzt und kalt mit 50 g CFCl_3 extrahiert. Es wurde reines $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{NH.C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ohne ungesättigtes Nebenprodukt in 83 %iger Ausbeute erhalten. Das Amin war allen erfindungsgemäß beschriebenen Umsetzungen zugänglich. Die daraus hergestellten Imprägniermittel führten zu waschfesten Ölabweisungswerten von 5 bis 6 Punkten.

Beispiel 17

Wie in Beispiel 16, wurden 15 g 1,3-Diaminopropan-dipropionat umgesetzt und dabei reines gesättigtes Amin

$C_8F_{17} \cdot C_2H_4NH \cdot C_3H_6NH_2$ in quantitativer Ausbeute erhalten.

Beispiel 18

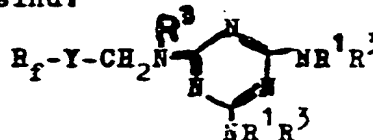
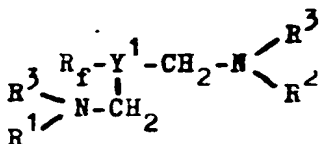
Wie in Beispiel 17 wurde in Aceton 1,4-Diaminobutan-diacetat umgesetzt und ausschließlich gesättigtes Amin

$C_8F_{17} \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_4H_8NH_2$ in quantitativer Ausbeute erhalten.

009885/2285

BAD ORIGINAL

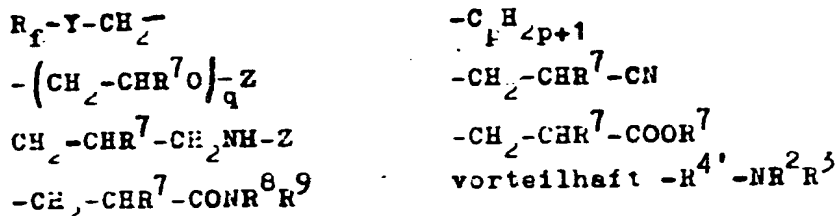
d

$$R_f-Y-CH_2-\underset{\substack{| \\ R^1}}{N}-R^4-\underset{\substack{| \\ R^2}}{N}-R^3$$

$$-Y-CH_2-\underset{\substack{| \\ R^1}}{N}-R^4-\underset{\substack{| \\ R^2}}{N}-R^3, \text{ oder } -Y^1-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_2-N-R^3 \\ | \\ R^1}}{N}-R^2$$

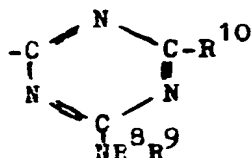
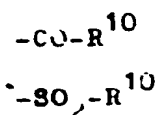
Formeln: $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle \text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^1)-\text{R}^4}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle \text{N}(\text{R}^2)-\text{R}^3}{\text{C}}}-$, $-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle \text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^1)-\text{R}^4}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}}-\text{CH}-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CR}^5=\text{CR}^6-$

$$Y^1: -C\equiv CH-, -CH=C-,$$
$$\begin{array}{ccccc} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-, & & -\text{CH}_2-\text{CH}- & & -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ & & | & & | \\ & & \text{CH} & & \text{CH} \\ & & | & & | \\ & & \text{N} & & \text{N} \\ & & | & & | \\ & & \text{R}^4 & & \text{R}^5 \\ & & | & & | \\ & & \text{R} & & \text{R} \end{array}$$

009885 / 2285



und worin vorzugsweise die Reste R^1 und R^2 mono- oder difunktionelle Amidogruppen der Formeln



sind und gleichzeitig R^3 auch gemäß R^8 definiert sein kann,

wobei $p = 1$ bis 4 , $q = 1$ bis 50 , $Z = H$ oder $-CONR^8R^9$, $R^{4'} = R^4$

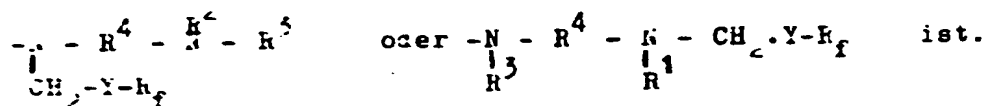
definiert sein kann, $R^7 = H$ oder $-CH_3$, $R^8, R^9 = H, -CH_2OH$,

$-CH_2-O-C_{F_{2p+1}}$ insbesondere $-CH_2-O-CH_3$,

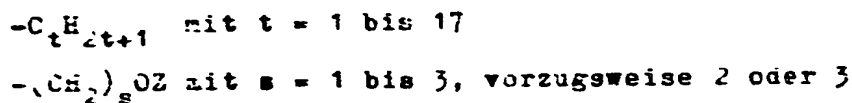
$R^{10} =$ ein mono- oder difunktionaler aliphatischer Rest, ins-

besondere aber eine Gruppe $-NR^8R^9$

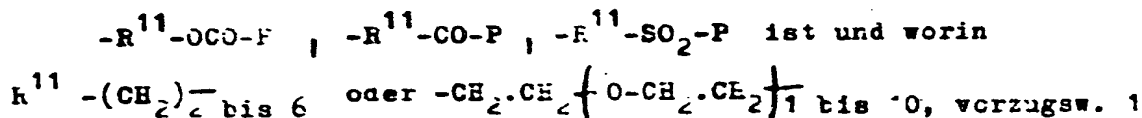
2.) Fluoralkylamidoverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^{10} ein Rest der Formel



3.) Fluoralkylamidoverbindungen, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^{10} ein Rest der Formeln



4.) Fluoralkylamidoverbindungen, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^{10} ein Rest der Formel



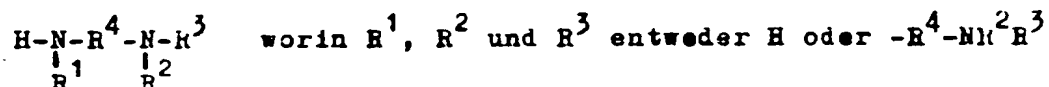
009885/2285

BAD ORIGINAL.

und $P = -NR^8R^9$ oder R^{10} definiert nach Anspruch 2 bedeutet.

- 5.) Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyldi- und -polyaminen, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fluoralkylhalogenide der Formel

R_f-Y-CH_2X , worin $X = \text{Chlor, Brom, oder Jod, vorzugsweise Chlor, insbesondere Jod ist, und worin ein } \alpha\text{-Fluoratom durch die Gruppe } -Y-CH_2X \text{ ersetzt sein kann, mit Aminen der allgemeinen Formel}$



sein kann, und worin Y, R_f, R^4 gemäß Anspruch 1 definiert sind, vorzugsweise in homogener Lösung miteinander umgesetzt und bei der Reaktion für einen größeren molaren Überschuß des Amins sorgt und die erhaltenen Amine oder ihre Salze gegebenenfalls anschließend mit N-H-reaktiven Verbindungen, wie Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten, mit Äthylen- oder Propylenoxyd oder Propansulton, Propiolakton, oder Cyansäure, Amido- oder Chlormono- oder -derivaten der Kohlensäure oder höherer Dicarbonsäuren umgesetzt.

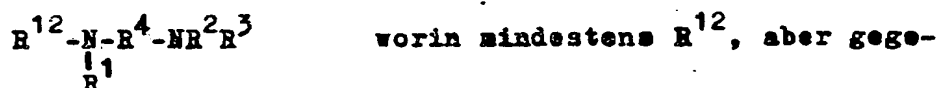
- 6.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man, insbesondere bei Einsatz des Halogenids der Formel $R_f-C_2H_4J$ zur Unterdrückung einer HF-Abspaltung in Lösungsmitteln arbeitet, die zumindest äquivalente Mengen, vorzugsweise aber zu 50 % bis 100 % von Chlor- oder Cyangruppen-substituierte Methane, Äthane oder Äthylene enthalten, insbesondere Chloroform, oder Acetonitril.

009885/2285

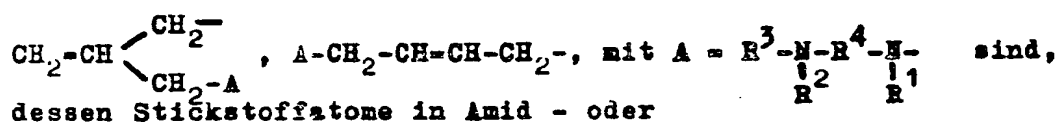
-21-

BAD-ORIGINAL

- 7.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Aromaten, insbesondere Benzol und chlor- oder methylsubstituierte Benzole oder Tetralin verwendet.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Äther oder Alkohole, gegebenenfalls im Gemisch mit Trichlorfluormethan verwendet.
- 9.) Verfahren zur Herstellung von Aminen und Amiden gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Jodperfluoralkane der allgemeinen Formel R_F-J , in denen ein ω -Fluoratom durch ein Jod ersetzt sein kann, in Lösung in, vorzugsweise äquivalenten Mengen, eines alkenylsubstituierten Amidoderivates eines Amins der Formel



benenfalls R^3 Substituenten der Formeln $CH_2=CH-$, $CH_2=CH^5-CH_2-$,



Harnstoffform vorliegen, unter radikalbildenden Bedingungen, vorzugsweise mit Azoisobuttersäuredinitril bei 60 bis 80°C umgesetzt und das gebildete Addukt mittels Reduktion oder HJ-Abspaltung dejodiert.

- 10.) Verfahren zur öl- und wasserabweisenden Imprägnierung gewebter oder nichtgewebter Textilien oder Papier, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit Emulsionen oder Lösungen der Amidoderivate gemäß Anspruch 1 bis 4, vorzugsweise im Gemisch mit bekannten Knitterfestimprägnierungen und deren Katalysator getränkt werden

009865/2285

BAD ORIGINAL

und diese nach dem Trocknen bis zu 20 Minuten bei Temperaturen von 100 bis 180°C gehärtet werden.

- 11.) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fluoralkylhalogenid $R_f-Y.CH_2X$ mit $Y = \text{---}CH_2$ und $X = \text{Jod}$, mit Aminalsalzen sehr schwacher Säuren, insbesondere der aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren der Borsäure oder Kohlensäure, vorzugsweise in organischer Lösung umsetzt.
- 12.) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Aceton, Dimethylformamid, Methanol, Dioxan, Tetrahydrofuran, oder Acetonitril verwendet, und vorzugsweise das Diaminsalz in großem stöchiometrischen Überschuß einsetzt.
- 13.) Fluoralkyldi- und -polyamine, sowie deren Amidoderivate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 5$ bis 14, $Y = -CH-CH-$, $R^4 = -C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$ oder $-C_6H_{12}-$ ist und die vorzugsweise der allgemeinen Formel $R_f-Y.CH_2-\underset{\substack{| \\ R^1}}{N}-R^4-\underset{\substack{| \\ R^2}}{N}-R^3$ entsprechen.
- 14.) Fluoralkyldiamine und -polyamine, sowie deren Amidoderivate, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 5$ bis 14, $Y^1 = -CH-C<$ oder $>C-CH-$, $R^4 = -C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_4H_8-$, oder $-C_6H_{12}-$ ist und die vorzugsweise der allgemeinen Formel $R_f-Y^1-\underset{\substack{| \\ CH_2NR^3}}{CH_2}NR^2R^3$ entsprechen.

009885/2285

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (US) 1-1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP 10,

e